

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年10月23日 (23.10.2003)

PCT

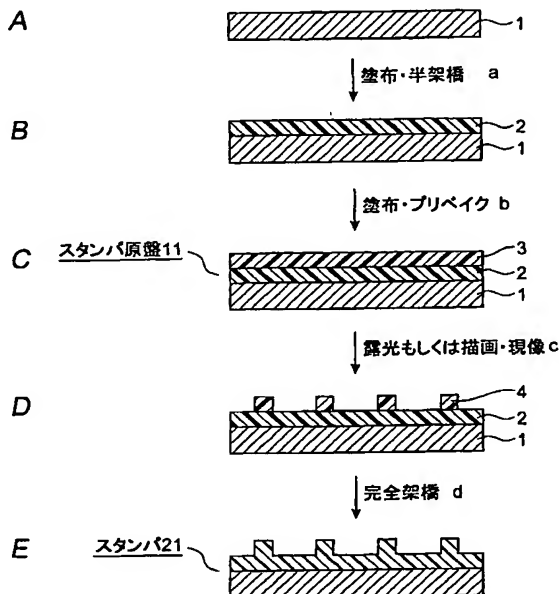
(10) 国際公開番号
WO 03/088235 A1

- (51) 国際特許分類⁷: G11B 7/26, G03F 7/26, 7/004 (72) 発明者; および
(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小川 修 (OGAWA, Shu) [JP/JP]; 〒103-8355 東京都中央区日本橋小舟町5-1 長瀬産業株式会社内 Tokyo (JP). 山中 祥次郎 (YAMANAKA, Shojiro) [JP/JP]; 〒103-8355 東京都中央区日本橋小舟町5-1 長瀬産業株式会社内 Tokyo (JP). 越野 定文 (KOSHINO, Sadafumi) [JP/JP]; 〒103-8355 東京都中央区日本橋小舟町5-1 長瀬産業株式会社内 Tokyo (JP). 三宅 公二 (MIYAKE, Koji) [JP/JP]; 〒103-8355 東京都中央区日本橋小舟町5-1 長瀬産業株式会社内 Tokyo (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04789
- (22) 国際出願日: 2003年4月15日 (15.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-111600 2002年4月15日 (15.04.2002) JP
特願2002-226296 2002年8月2日 (02.08.2002) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 長瀬産業株式会社 (NAGASE & CO., LTD.) [JP/JP]; 〒550-8668 大阪府大阪市西区新町1丁目1番17号 Osaka (JP).
- (74) 代理人: 長谷川 芳樹, 外 (HASEGAWA, Yoshiki et al.); 〒104-0061 東京都中央区銀座一丁目10番6号 銀座ファーストビル 創英国際特許法律事務所 Tokyo (JP).

[続葉有]

(54) Title: STAMPER ORIGINAL AND ITS MANUFACTURING METHOD, STAMPER AND ITS MANUFACTURING METHOD, AND OPTICAL DISK

(54) 発明の名称: スタンパ原盤及びその製造方法、スタンパ及びその製造方法、並びに光ディスク



a...COATING AND SEMICROSSLINKING
b...COATING AND PREBAKING
11...STAMPER ORIGINAL
c...EXPOSURE OR DRAWING/DEVELOPMENT
d...COMPLETE CROSSLINKING
21...STAMPER

(57) **Abstract:** A stamper original for manufacturing a stamper on which a minute uneven pattern is formed with good precision even while omitting any Ni electro-forming that requires a long time and might cause defectives. A stamper original (11) comprises a substrate (1), semicrosslinking resist layer (2), and a pre-baked resist layer (3) formed in this order in a multilayer structure. The pre-baked resist layer (3) contains methoxymethylated melamine, and a bump can be easily formed by exposure and development (Fig. 1C).

(57) 要約: 本発明は、スタンパの製造において長時間を要し且つ不良が生じやすいNi電鍍工程を省くことができ、さらに、精度よく微細な凹凸のパターンを形成することが可能なスタンパ原盤等を提供することを目的とする。本発明のスタンパ原盤11は、基盤1、半架橋レジスト層2及びプリベイクレジスト層3がこの順に積層されたものである。プリベイクレジスト層3は、メトキシメチル化メラミンを含有して成るものであり、露光・現像により容易にパンプが形成される(図1C)。



(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NI, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW.

(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

スタンパ原盤及びその製造方法、スタンパ及びその製造方法、並びに光ディスク技術分野

本発明は、スタンパ原盤及びその製造方法、スタンパ及びその製造方法、並びにかかるスタンパにより製造された光ディスクに関する。

背景技術

情報の記録が可能な記録媒体としての光ディスクは、一般に、再生専用型、一度だけ記録できる追記型、及び繰り返し記録できる書き換え可能型の3種類に大別される。再生専用型の光ディスクである120mmのDVDにおいては、光ディスク用の基盤に最小長さ0.400 μ m程度、高さ又は深さ0.1 μ m程度のピットと呼ばれる島状突起又は窪みが形成されている。かかるピットは、光ディスクにおける同心円上に形成された4万7千本のトラック上に形成されており、この場合、トラック間の距離（トラックピッチ）は0.74 μ mとなる。

このような再生専用型の光ディスク（例えば、音楽CD、シネマDVD等）においては、記録された情報はトラック上のピットの有無によって表現される。従って、基盤上にピットを形成するだけでも記録媒体として利用可能であるが、読み出し光に対する反射率を向上させるべく、表面にアルミニウム等の反射層を形成することが一般的である。このことから、ピットが形成された基盤（成形物）は、光ディスクの前駆体と呼ばれることがある。

一方、追記型の光ディスクは基盤上に記録層が設けられており、かかる記録層は、一般に、蒸発しやすい金属薄膜や有機色素薄膜等から構成されている。情報の記録は、記録層に光ビームを照射してピットを形成することにより行われる。記録された情報は記録層上のピットの有無又は長さによって表現される。

このような追記型の光ディスクにおける記録層には、記録時に光ビーム等の記録光を誘導するための溝が設けられており（このような溝をグループといい、溝と溝との間をランドという。）、1つのグループとこれに隣接する1つのランド

とが1つのトラックを構成する。ピットは、このグループやランド上に形成されている。

他方、書き換え可能型の光ディスクにも、追記型と同様に記録層が設けられており、かかる記録層は相変化型や光磁気記録型の記録材料から構成されている。情報の記録は、記録層に光ビームを照射することによって光学的性質の異なるマークを形成することにより行われる。

この書き換え可能型の光ディスクにもグループ及びランドが形成されており、マークはこのグループやランド上に形成されている。そして、例えば相変化型の記録材料を用いた書き換え可能型のDVDにおいては、トラックピッチが0.615～0.74 μm 程度に設計されている。

追記型及び書き換え可能型の光ディスクにおいては、予めグループやランドが形成された記録層に、記録光を照射してピットやマークを形成することにより記録を行う。このことから、記録層にグループやランドが形成された状態のもの（成形物）が光ディスクの前駆体であると言える。また、基盤上に溝材層が形成された光ディスクの前駆体も知られており、かかる前駆体は2P（Photo Polymer）基盤と呼ばれている。なおここで、「Photo Polymer」とは、光硬化性樹脂のことを指す。

このように、再生専用型、追記型及び書き換え可能型のいずれの光ディスクにおいても、その前駆体にはピットやグループ等の微細な凹凸が形成されている。従って、光ディスクの製造においてかかる凹凸を形成させる工程は極めて重要である。従来、光ディスク基盤に微細な凹凸を形成させる方法としては、スタンプと呼ばれる鋳型を用いて基盤又は記録層上に凹凸を転写する方法が知られている。

スタンプを用いる場合、光ディスク基盤への凹凸の転写は成形と同時に行うことが一般的である。成形法としては、射出成形、注型成型、プレス成形等の公知の方法により実施できることから、スタンプを用いた方法は安価に且つ大量に光

ディスクを製造する方法として広く用いられている。このようなスタンプは従来、以下に示すような方法によって製造されている。

図2A～Dは、従来のスタンプの製造方法を模式的に示す工程図である。まず、基盤101上にポジ型フォトレジストを塗布してポジ型フォトレジスト層102を形成する(図2A:第1工程)。次に、ポジ型フォトレジスト層102の所定部分にレーザービームを照射して露光した後、現像により露光部を除去して、パターンニングされたポジ型フォトレジスト層を形成する(図2B:第2工程)。こうして形成されたものをレジスト原盤という。さらに、レジスト原盤におけるポジ型フォトレジスト層上に、スパッタリング又は真空蒸着により導電層を形成した後、電鍍によりNi電鍍層を形成する(図2C:第3工程;導電層とNi電鍍層を併せてNi層103とする)。それから、パターンニングされたポジ型フォトレジスト層102を有する基盤101からNi層103を剥離した後、剥離後のNi層103表面に残存するポジ型フォトレジストをアッシング(酸素ガスによるドライエッチング)により除去してスタンプを得る(図2D:第4工程)。

また、上記の方法以外では、射出成型又は2P注型法用のスタンプとして、ガラス原盤に湿式又は乾式のエッチングを施すことにより凹状のパターンを有するガラススタンプを製造する方法も知られている。

発明の開示

上記従来のスタンプの製造方法においては、フォトレジストの塗布、露光、現像に加え、導電層をスパッタリング法や真空蒸着法等で形成し、Ni電鍍層をメッキ形成するので、スタンプ製造の全工程に長時間を要する傾向にあり、また、各工程のなかでは、Ni電鍍層を形成するメッキ工程で不良が生じ易く、そうすると全工程をやり直す必要がある。

さらに、形成された導電層とNi電鍍層は、それらの密度の相違により両者が剥離し易いという問題があった。このため、Ni層を剥離する工程や、残存するフォトレジストを除去する工程において導電層の剥離が生じてしまい、得られた

スタンプ上に目的とするパターン以外の凹凸が形成されることがあった。

また、近年の情報量の増加に伴い、光ディスクには更なる大容量化を達成するために高密度記録が可能なものが求められている。かかる高密度記録を実現するためには、光ディスクにおけるトラックピッチを狭化するためのランド及びグルーブの微細化や、ピット又はマークの微小化が必要とされる。

光ディスクにおけるグルーブやピットの形成をスタンプにより行う場合、これらを微細化するために、スタンプにおける凹凸が微細に且つ精度よく形成されていることが望ましいが、上記従来のスタンプの製造方法には以下に示すような問題があった。

スタンプの製造におけるレジスト原盤を形成する際の露光・現像工程に用いられるフォトレジストとしては、露光後に現像によって光の照射部（露光部）が除去されるポジ型フォトレジストと、光の未照射部（未露光部）が除去されるネガ型フォトレジストとが知られており、通常ポジ型フォトレジストが一般的に用いられる。

かかるポジ型フォトレジストは、フェノール性水酸基を有するノボラック樹脂とナフトキノンジアジド等から成るものであり、アルカリ液により現像される性質を有している。このようなアルカリ現像型のフォトレジストは、水分を吸収すること等による膨潤がなく、現像において露光部のみを精度よく除去することができる。これにより、レジストのパターニングが加工精度よく実施される。

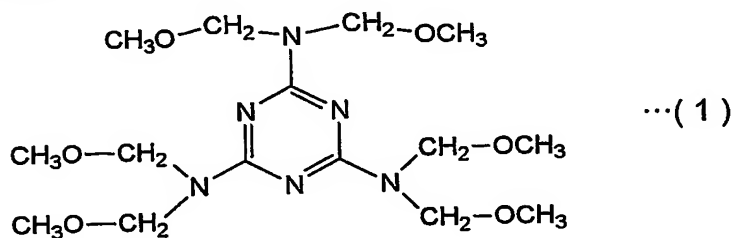
しかし、レジスト原盤の形成において、レジストが除去される領域の幅が除去されない領域の幅よりも大きくなるようにパターニングする場合には、露光時に光を広範囲に照射する必要があり、このために照射する光のスポット径を大きくする必要があった。

照射する光のスポット径を大きくするとスポットの光のエネルギーが分散することになり、特にスポットの外周付近のエネルギーが小さくなる。こうなると、照射光のスポット外周付近はエネルギーが小さくなり、この部分のフォトレジス

トの硬化が不十分となって露光部と未露光部との境界が不明瞭化し、これに起因してスタンプの凹凸を精度よく形成させることが困難となっていた。

本発明は、かかる事情に鑑みてなされたものであり、スタンプの製造において長時間を要し且つ不良が生じやすかったNiの電鍍工程を省くことができ、さらに、精度よく微細な凹凸のパターンを形成することが可能なスタンプ原盤及びその製造方法を提供することを目的とする。また、かかる原盤を用いて得られるスタンプ及びその製造方法、並びにスタンプによりパターン（情報の記録パターン）が転写されて成る光ディスクを提供することを目的とする。

上記目的を達成するため、本発明のスタンプ原盤は、基盤と、この基盤上に設けられており、且つ半架橋レジスト層及び下記式（１）で表される化合物を含有して成るプリベイクレジスト層とを備えることを特徴とする。



プリベイクレジスト層は、露光・現像によりパターンニングされた後、実質的に完全架橋されて光ディスクにピット及びグループを転写するためのバンプが形成される。このバンプは、上記式（１）で表される化合物が架橋してなるメトキシメチル化メラミン樹脂から構成されるものであるため高い強度を有しており、また、高温・高圧等の条件に対しても十分な耐久性を有している。従って、本発明のスタンプ原盤を用いて製造されるスタンプは、光ディスクの製造条件において、十分な強度及び耐久性を有するようになる。

また、プリベイクレジスト層は、半架橋レジスト層上に形成されていることから、形成されるバンプは半架橋レジスト層の硬化物を介して基盤と接着される。バンプ及び半架橋レジスト層の硬化物は共に樹脂から構成されるものであるため密着性が高く、これによりバンプの基盤からの剥離等が極めて生じ難くなる。

このような本発明のスタンパ原盤から製造されたスタンパは、上記従来技術のスタンパの製造方法においてNiの電鍍における型として用いられるレジスト原盤に相当するものであるが、形成されるバンプが上述の如く高い強度及び耐久性を有しているため、そのままの状態でスタンパとして用いることができる。従って、本発明のスタンパ原盤によれば、従来レジスト原盤を製造した後に必要であったNi等の電鍍工程を省略することができる。

さらに、本発明のスタンパ原盤を用いる場合は、露光・現像により形成されたパターンがそのままスタンパのバンプとなるため、パターンニング後に更に電鍍を行っていた従来技術に比して、より微細に且つ高精度のパターンを有するバンプの形成が可能となる。

具体的には、半架橋レジスト層とプリベイクレジスト層とが基盤側からこの順に積層されて成ることが好ましい。また、プリベイクレジスト層は波長635～650nmの光に対する吸収性を有する色素を更に含有することが好ましい。さらに、プリベイクレジスト層上には保護膜が設けられていてもよい。

また、本発明によるスタンパ原盤の製造方法は、本発明のスタンパ原盤を有効に製造するための方法であって、基盤の少なくとも一方面を研磨又は洗浄する工程、研磨又は洗浄された一面上に、半架橋レジスト層を形成する工程、半架橋レジスト層上に上記式(1)で表される化合物を含有して成るプリベイクレジスト層を形成する工程を備えることを特徴とする。

かかる製造方法においては、プリベイクレジスト層の形成工程を実施した後、さらに当該層上に保護膜を形成する工程を更に実施してもよい。

さらに、本発明のスタンパは、本発明のスタンパを用いて実現されるものであり、基盤と、この基盤上に設けられた上記式(1)で表される化合物を単量体単位として含有して成るバンプとを備えることを特徴とする。

またさらに、本発明によるスタンパの製造方法は、本発明のスタンパを有効に製造する方法であって、基盤と、この基盤上に設けられており、且つ半架橋レジ

スト層及び上記式(1)で表される化合物を含有して成るプリベイクレジスト層とを備えるスタンプ原盤における該プリベイクレジスト層に一定の情報を記録する工程と、情報が記録されたプリベイクレジスト層を現像してバンプを形成する工程と、半架橋レジスト層及びバンプに架橋反応を生じさせて実質的に完全に硬化する工程とを備えることを特徴とする。

本発明はさらに、基盤と、該基盤上に設けられた上記式(1)で表される化合物を単量体単位として含有して成るバンプとを備えるスタンプを用いて一定の情報が転写されて成る光ディスクを提供する。

図面の簡単な説明

図1 A～Eは、本発明によるスタンプの製造方法を模式的に示す工程図である。

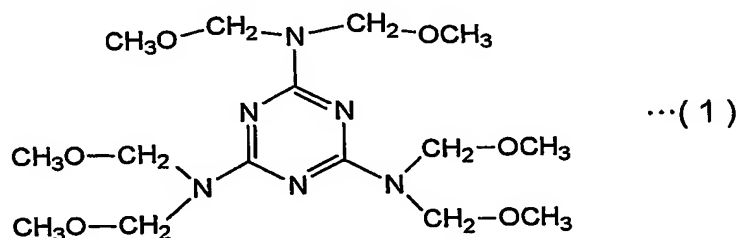
図2 A～Dは、従来のスタンプの製造方法を模式的に示す工程図である。

図3は、本発明の光ディスクの一実施形態を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施形態について図面を参照して詳細に説明する。なお、同一の要素には同一の符号を付し、重複する説明を省略する。

本実施形態のスタンプ原盤11は、基盤1と、この基盤1上に設けられた半架橋レジスト層2と、この半架橋レジスト層2上に設けられた下記式(1)で表されるメトキシメチル化メラミン樹脂を含有して成るプリベイクレジスト層3とを備えるものである(図1C参照)。



ここで、本発明において、「半架橋」とは、化学増幅型樹脂を構成する単量体成分を完全に架橋固化する前の未架橋な樹脂(単量体の状態で存在するものも含む)を包含している状態をいう。また、「プリベイク」とは、プリベイクレジスト層3

を形成させるための液状物中の残存溶剤を蒸発させるべく、オープン又はホットプレート等を用いたベーキング処理が施され、形成される層が安定化された状態をいう。

基盤1を構成する材料としては、例えば、金属、ガラス、石英、セラミック、合成樹脂等が挙げられる。金属としては、例えば、ニッケル、アルミニウム、チタン、ステンレス鋼、タングステン、クロム又はこれらの合金等が挙げられ、Ni金属が一般的である。

基盤1の厚さは、得られる光ディスクが規格値の範囲内となるような厚さであれば特に制限されない。例えば、光ディスクの成形を射出成形により行う場合、基盤1の厚さは好ましくは230～330 μm 、より好ましくは280～300 μm である。

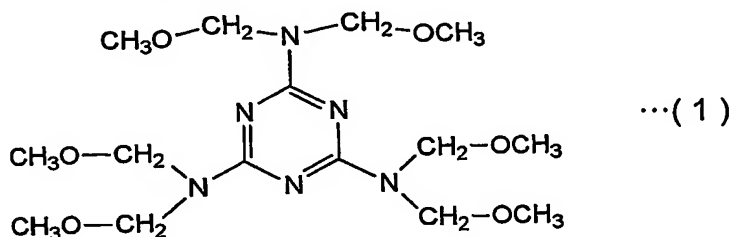
光ディスク基盤は、その射出成形時に金型内に同時に導入されたスタンプによって凹凸が転写されているため、スタンプにおける基盤1の厚さに応じて光ディスク基盤の厚さが相対的に変化する。従って、基盤1が230 μm より薄いと、得られる光ディスク基盤が規格値である1.2mm \pm 0.05mmよりも厚くなる傾向にあり、基盤1が330 μm より厚いと、得られる光ディスク基盤の厚さが規格値よりも薄くなる傾向にある。

基盤1上に設けられる半架橋レジスト層2は、熱及び／又は光線によって架橋反応を生じる材料から構成され、かかる材料が加熱及び／又は光線の照射によって半架橋されて成るものである。このような材料としては、例えば、ネガ型フォトリソレジスト、ポジ型フォトリソレジスト、エポキシ系熱硬化型樹脂材料、アクリル系熱硬化型樹脂材料、メラミン樹脂材料等が挙げられる。特に、後述のプリベイクレジスト層3との相性及び作業環境上の問題を考慮すると、アルカリ可溶性のネガ型フォトリソレジストが好ましい。

アルカリ可溶性のネガ型フォトリソレジストとしては、フェノール性水酸基を有する化合物が挙げられ、例えば、フェノールノボラック樹脂やクレゾールノボラック

ク樹脂等のノボラック樹脂、p-ビニルフェノール又はp-フェノールマレイミドの単独重合体やこれらの共重合体を例示できる。これらのアルカリ可溶性のネガ型フォトリソレジストは、作業時に人体等に悪影響を及ぼすことがないため好ましい。

上述したもの以外の材料としては、後述するプリベイクレジスト層3との相性の観点から、下記式(1)で表されるメトキシメチル化メラミン化合物を含有して成るレジストを用いることもでき、かかる材料と上述の材料とを複数種組み合わせる用いてもよい。

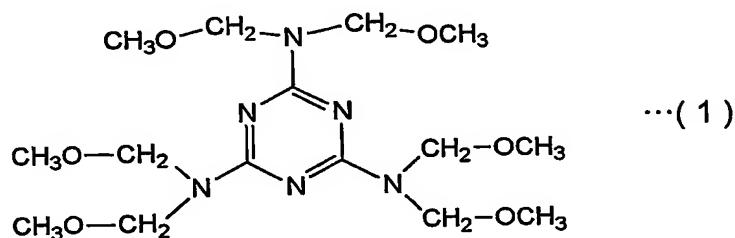


上記式(1)で表されるメトキシメチル化メラミン化合物は、その分子中に含まれるメトキシメチル基同士が反応するか、又はメトキシメチル基と半架橋レジスト層2中の他の成分とが反応することにより結合して架橋を形成するものと考えられる。この場合、半架橋レジスト層2の形成時における半架橋とは、メトキシメチル化メラミン化合物における6つのメトキシメチル基のうち、その一部分が反応して架橋を形成した状態をいう。こうして形成された半架橋レジスト層2は現像液に対して殆ど溶解性を示さない状態となる。

この半架橋レジスト層2は、基盤1と後述するプリベイクレジスト層3との密着強度を高めるために設けられるものである。従って、その厚さは、十分な密着強度を保持できる範囲とすることが好ましく、具体的には、好ましくは50～300nm、より好ましくは100～150nmである。半架橋レジスト層2の厚さが50nmより薄いと、プリベイクレジスト層3との密着強度が不十分となり、光ディスクの成形時にその形状が損なわれる場合がある。また、300nmより厚いと、それ以上の密着強度の向上は見られず、結果としてレジストの浪費とな

ってスタンプの製造コストが増大する傾向にある。

また、プリベイクレジスト層 3 を形成する材料としては、熱によってプリベイクされる材料であればどのようなものでも使用し得るが、本発明においては、前述の半架橋レジスト層 2 との相性、後述のスタンプを製造する際のレジストバンプ 4 の形成性、形成されたレジストバンプ 4 の強度・耐久性及び作業時の安全性を考慮すると、下記式 (1) で表されるメトキシメチル化メラミン化合物が最も好ましい。



上記式 (1) で表されるメトキシメチル化メラミン化合物以外の材料としては、例えば、ネガ型フォトリソレジスト、ポジ型フォトリソレジスト、電子線レジスト等が挙げられ、アルカリ可溶性ネガ型フォトリソレジストが好ましく、また、密着性の観点から上述の半架橋レジスト層 2 に用いられる材料と同一の材料も好ましい。また、これらを複数種組み合わせることもできる。

プリベイクレジスト層 3 は、これらの熱によってプリベイクされる材料が上記半架橋レジスト層 2 上に塗布された後に、プリベイクにより塗布時に混合した溶媒等が除去されて流動性が低下した状態となったものである。プリベイクレジスト層 3 用の材料が上記メトキシメチル化メラミン化合物である場合、プリベイクによっては上述したようなメトキシメチル基による架橋反応は生じていないものと考えられるが、現像液への溶解性が低下しない程度であれば、プリベイクにより若干の架橋反応が生じていても構わない。

かかるプリベイクレジスト層 3 の厚さは、上述の基盤 1 の場合と同様に、得られる光ディスク基盤が規格範囲内となるような厚さであればよく、それぞれの光ディスクの規格に応じて適宜調整することができる。例えば、DVD の場合には、

プリベイクレジスト層 3 の厚さは好ましくは 100～300 nm であり、より好ましくは 150～250 nm である。

なお、プリベイクレジスト層 3 は、上述以外の成分を含有することもでき、例えば、スタンプ形成後に電気信号等の特性検査を行う目的で色素等を含有させることが好ましい。通常、スタンプの製造後には、得られたスタンプにおけるバンパの状態を検査する必要がある、かかる検査においては、光の照射により凹凸の状態を観察できるスタンプ再生機が一般的に用いられている。

スタンプ原盤 11 を用いて得られたスタンプにおけるレジストバンパ 4 が、無着色又は透明である場合、スタンプ再生機からの再生光が透過してしまうためスタンプ再生機による検査が困難な傾向にある。これに対し、再生光の波長領域に吸収性を有する色素等をレジスト中に含有させることによって、再生光に対する吸収性を付与してレジストバンパ 4 の検査を行うことが極めて容易となる。

より具体的には、従来のスタンプ再生機としては、635 nm 又は 650 nm の波長の再生光を照射するものが多用されているので、プリベイクレジスト層 3 に含有させる色素は、波長 635～650 nm の光に対する吸収性を有するものであることが好ましい。この場合、プリベイクレジスト層 3 は、濃緑色又はそれに近い色を呈する傾向にある。

さらに、このような色素としては、スタンプ作製時又は光ディスクの作製時においても変化を生じることのない耐熱性（250℃程度）を有するものが好ましく、またプリベイクレジスト層 3 を形成する材料に対する溶解性に優れるものがより好ましい。

次に、本発明によるスタンプの製造方法について図 1 に基づいて説明する。図 1A～E に示すように、まず、基盤 1 表面の微小な傷を除去するために基盤 1 の少なくとも一方の面を研磨又は洗浄する（図 1A）。

研磨の方法としては、例えば、酸化セリウム（ CeO_2 ）といった研磨剤を用いて行われる機械研磨、化学薬品を用いた化学研磨、電解研磨、無電解研磨、ス

パタリング等による物理研磨等が挙げられ、研磨する基盤に応じて適宜選択することができる。また、洗浄は、研磨における研磨粉等を除去するために実施するものであり、周知の方法で実施することができる。

次に、基盤 1 における研磨又は洗浄された面上に、半架橋レジスト層 2 を形成すべく、熱及び／又は光線によって架橋反応を生じる材料を塗布する。かかる塗布は、スピコート法、スプレー法、ロールコート法、ディッピング法等の公知の方法から好ましい方法を適宜選択して実施することができる。なお、半架橋レジスト層 2 と基盤 1 との密着性の向上を目的として、塗布面上に適宜のカップリング剤を予め塗布しておいてもよい。

このようにして基盤 1 上に熱及び／又は光線によって架橋反応を生じる材料を塗布した後、加熱又は光線を照射することにより、かかる材料が完全に架橋しない程度に架橋反応を生じさせて、半架橋レジスト層 2 を形成する（図 1 B）。加熱は、オープンやホットプレート等を用い、架橋反応が完了しないような温度及び時間で実施することができる。また、光線の照射による架橋は、例えば UV キュアリング法により実施することができ、その照射の条件は完全架橋が生じないように適宜設定する。

半架橋レジスト層 2 を形成するための材料として、上記式 (1) で表されるメトキシメチル化メラミン化合物を用い、加熱により半架橋する場合、好ましくは $70 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $80 \sim 200^{\circ}\text{C}$ で、好ましくは 10 秒～20 分、より好ましくは 20 秒～10 分の間加熱する。

また、光線の照射により半架橋する場合、好ましくは $200 \sim 450 \text{ nm}$ 、より好ましくは $250 \sim 360 \text{ nm}$ の波長を有する光線を、好ましくは 10 秒～20 分、より好ましくは 20 秒～10 分照射する。但し、これらの条件は、基盤 1 の厚さ、塗布される材料の厚さ、又は加熱装置や光線の種類によって変更することができる。

半架橋レジスト層 2 の形成後、その上に、プリベイクレジスト層 3 を形成する

ためのレジスト材料を、スピコート法、スプレー法、ロールコート法、ディッピング法等の公知の手段により塗布し、さらにオープン又はホットプレートを用いて加熱することによりプリベイクしてプリベイクレジスト層 3 を形成させ（図 1 C）、スタンプ原盤 1.1 を得る。

プリベイクレジスト層 3 を形成するレジスト材料として、上記式（1）で表されるメトキシメチル化メラミン化合物を含む材料を用いる場合、プリベイクは、好ましくは 80～100℃、より好ましくは 85～95℃で、好ましくは 70 秒～15 分、より好ましくは 80 秒～12 分の間加熱することにより実施する。但し、これらの条件は、基盤 1 の厚さ、半架橋レジスト層 2 の厚さ、塗布されたレジスト層の厚さ、用いる加熱装置の種類に応じて適宜変更可能である。

なお、プリベイクレジスト層 3 に、上述した色素等のその他の成分を更に含有させる場合には、レジスト材料を塗布する前に、当該成分をレジスト材料中に予め含有させておくことが好ましい。

得られたスタンプ原盤 1.1 におけるプリベイクレジスト層 3 上には、自然環境に存在する化学物質や菌類による当該層の汚染を防ぐため、保護膜を必要に応じて設けてもよい。保護膜に用いられる材料としては、例えば、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレート、シリコーン樹脂、ポリウレタン、エポキシ樹脂が挙げられる。

保護膜としては、後述の露光時に照射する光の波長に対して十分な透過性を有し、且つ後述の現像における現像液に溶解される特性を有する材料が好ましい。このような材料としてはポリビニルアルコールが例示できる。なお、これらの保護膜を形成する材料中に、防菌剤、殺菌剤、界面活性剤等の添加剤を更に含有させてもよい。プリベイクレジスト層 3 上に保護膜を形成させる方法としては、スピコート法、スプレー法、ロールコート法等の公知の方法を適宜選択して用いることができる。

次に、得られたスタンプ原盤 1.1 におけるプリベイクレジスト層 3 に、例えば

g線、i線、Arレーザ、Krレーザ、ArFレーザ、KrFレーザやF₂レーザといった光源からの光、X線、電子線等を照射して露光を行い、所定のパターンを形成する。例えば、スタンプを用いて製造される光ディスクがDVDである場合、波長が351～413nmの光線を照射することが好ましい。

プリベイクレジスト層3を露光した後、未露光部を除去する（現像する）ことにより、一定の凹凸のパターン（一定の情報）を有するレジストバンプ4（バンプ）を形成する（図1D）。現像は、アルカリ系現像液を用いて実施することができる。

現像液としては、例えば、第三リン酸ナトリウム、水酸化ナトリウム等の無機アルカリ水溶液、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド（TMAH）等のテトラアルキルアンモニウムヒドロキシド水溶液、エチレンジアミン、トリエチルアミン等の有機アルカリ溶液等が例示される。現像液の濃度及び現像条件は、用いる現像液の種類に応じて適宜設定することができる。

プリベイクレジスト層3として、上記式（1）で表されるメトキシメチル化メラミン化合物を含有するレジストを用いる場合、現像液としては、TMAH溶液が好ましく、この場合、そのアルカリ濃度は0.4～2.5wt%であると好ましい。また、現像液の温度は常温であることが好ましく、現像時間は30～90秒が好ましい。

このようにしてレジストバンプ4を形成した後、半架橋レジスト層2及びレジストバンプ4に、加熱及び／又は光線の照射等の処理を施すことにより、これらを実質的に完全架橋して硬化させ本発明のスタンプ21を得る（図1E）。加熱処理は、オープン、ホットプレート等を用いて実施することができ、また光線の照射処理は、UVキュアリング法により実施することができる。

プリベイクレジスト層3の材料が上記メトキシメチル化メラミン化合物である場合、架橋は上述の如くメトキシメチル基の反応により形成される。この場合、実質的に完全架橋された状態とは、半架橋の状態よりも更に多くのメトキシメチ

ル基が架橋を形成した状態であり、好ましくは大部分が架橋を形成している状態である。そして、完全架橋により形成されたレジストバンプ4は現像液へ殆ど溶解せず、実質的に不溶である。

加熱処理の場合、好ましくは175～250℃の間で多段階にベーキングすることにより、半架橋レジスト層2及びレジストバンプ4が実質的に完全架橋する。また、光線の照射処理の場合、好ましくは200～450nm、より好ましくは250～360nmの波長の光線を、好ましくは10秒～20分、より好ましくは20秒～10分照射することにより半架橋レジスト層2及びレジストバンプ4が実質的に完全架橋する。加熱処理及び光線の照射処理は、少なくとも一方を実施すればよいが、架橋を確実に完了させるためには両方を実施することが好ましい。ただし、これらの条件は、基盤1の厚さ、半架橋レジスト層2の厚さ、レジストバンプ4の厚さ、用いられる加熱装置等に応じて適宜変更が可能である。

このようにして製造されたスタンプ21は、プリベイクレジスト層3が架橋されて成るメトキシメチル化メラミン樹脂から構成されるレジストバンプ4を有するので、強度及び耐久性に優れたものとなる。

また、本発明のスタンプ原盤11から製造されたスタンプ21は、基盤1とレジストバンプ4とが樹脂材料で構成される半架橋レジスト層2の硬化物を介して接合されるので、各層間の密着性が格別に高められる。よって、スタンプ21の強度及び耐久性を一層向上できる。また、基盤上に直接バンプを形成させるような場合に比して、レジストバンプ4が基盤1から剥離してしまうこと抑制できる。

これらにより、レジストバンプ4が形成されたスタンプ21は、高温・高圧条件が必要とされる光ディスク基盤の成形時においてもピットやグルーブの形成（情報の転写）を良好に行うことができる。また、複数回繰り返して使用した場合においてもレジストバンプ4の欠損や基盤1からの剥離といった経時劣化を生じることが少ない。

また、スタンプ21は、従来のスタンプの製造方法においてNi電鍍用の型と

して用いられてきたレジスト原盤に相当するものである。つまり、従来の製造方法においてはかかるレジスト原盤を形成した後に、さらに長時間を要し、且つ不良の生じやすい電鍍工程が必要であったのに対し、本発明のスタンパ原盤 11 を用いると、その電鍍工程を省略できる。従って、本発明によれば、スタンパの製造を短時間で行うことが可能となり、また歩留を大幅に向上できる。

さらに、Ni の電鍍はメッキにより実施されるが、通常メッキ処理後は用いたメッキ液等の廃液が生じるため環境上好ましくなく、また廃液処理のコストがかかっていた。これに対して、本発明のレジスト原盤 11 によればメッキによる廃液は生じないため、コストの削減のみならず、環境に対しても望ましい方法を実現できる。

またさらに、従来のスタンパの製造方法においては、上述の如くいったんレジストの露光・現像を実施してレジスト原盤を得た後に、それを型として Ni 電鍍を更に実施しており、スタンパの凹凸を形成するために多段階の工程が必要となっていた。これに対し、本発明によるスタンパの製造方法によれば、露光・現像の工程のみで凹凸の形成が可能である。よって、スタンパ 21 には露光によるパターンニングが精度よく再現される。その結果、微細なパターンニングを行った場合であっても加工精度の低下を十分に軽減できる。

そして、このような優れた特性を有するスタンパ 21 を用い、光ディスク基盤に一定の情報を転写することによって光ディスクを得ることができる。図 3 は、本発明の光ディスクの一実施形態を示す断面図である。光ディスク 200 は、ピットが形成された光ディスク基盤 201 と、この基盤上に形成された反射層 202 と、この反射層上に形成されたダミー基盤 203 とから構成され、基盤上に形成されたピットが上述の本発明のスタンパ 21 により転写されて成るものである。

光ディスク基盤 201 を構成する材料としては、光ディスクの記録を読み出すための光に対して透明性（透光性）を有するものであればよく、例えばポリカー

ボネートが挙げられる。また、反射層 202 は、例えばアルミニウム等から構成されるものであり、読み出し光に対する反射率を向上させるために設けられる。さらに、ダミー基盤 203 は、ピットの形成された基盤又は反射層を保護するものであり、基盤 201 と同一の材料から構成されることが好ましい。

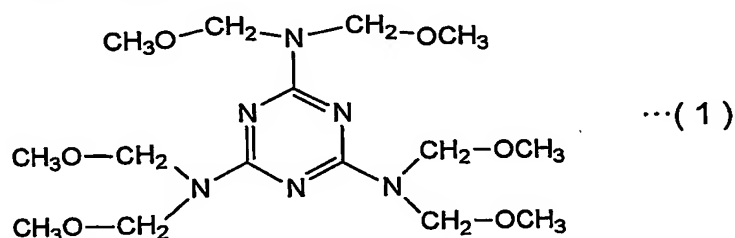
このような光ディスク 200 は、上述の本発明のスタンプ 21 を用い、光ディスク基盤 201 又は当該基盤上に形成された記録層に一定の情報を転写することにより製造される。このとき、転写は光ディスクの成形と同時に行うことができる。成形方法としては、例えば、射出成形、注型成形、プレス成形等の公知の方法が挙げられ、射出圧縮成形が一般的である。成形条件は、成形する光ディスクの種類（DVD、CD 等）に応じて適宜決定することができる。また、スタンプ 21 における基盤 1 の金型に定着する面が研磨されていると、成形時にスタンプ 21 が金型から脱落する等の不具合が生じ難くなるため好ましい。

[実施例]

(実施例 1)

<スタンプ原盤の製造>

まず、外径 200 mm、厚さ 0.3 mm である Ni 基盤の一方の面を酸化セリウム (CeO_2) を用いて機械研磨した。次に、Ni 基盤の研磨された面に下記式 (1) で表される化合物を含有するアルカリ可溶性ネガ型レジスト（NNR 600 S2、ナガセケムテックス株式会社製）を、スピncerコーターによって 200 nm の厚さに塗布した。



塗布後、かかるレジストを 110℃ に設定されたホットプレート内で 2 分間処理して熱架橋させ、また加熱後／前に UV 光を照射し光架橋させることにより、

半架橋レジスト層を形成した。次に、半架橋レジスト層の上面に上記式（１）で表されるメトキシメチル化メラミン樹脂を含有するアルカリ可溶性ネガ型レジスト（NNR600S2、ナガセケムテックス株式会社製）を、スピンコーターによって200nmの厚さに塗布した後、85℃に設定されたオーブン内で10分間プリベイクすることによりプリベイクレジスト層を形成し、スタンプ原盤を製造した。

（実施例２）

＜スタンプの製造＞

得られたスタンプ原盤のプリベイクレジスト層にArレーザー（351nm）を所定のパターンで照射して一定の情報を記録した後、110℃に設定されたホットプレート内で4分間のベーキングを行った。次いで、1.57wt%のTM AH水溶液を用いて、常温（約24℃）で60秒間のスピン現像を行い、露光部を除去してレジストバンプを形成した。次いで、レジストバンプが形成されたスタンプ原盤に対し、175℃に設定されたホットプレート内で10分間処理した後、250℃に設定されたホットプレート内で10分間の処理を行う多段ベークを施した。さらに、ディープUV光を用いて半架橋レジスト層及びレジストバンプを完全架橋した。それから、そのスタンプ原盤を外径138mm、内径22mmのドーナツ状に打ち抜き、スタンプを製造した。

（実施例３）

＜光ディスクの製造＞

光ディスク基盤の材料として、ポリカーボネート樹脂を用いた。上述の実施例２で得たスタンプを金型に取り付け、射出圧縮成形によって、そのスタンプに記録された情報パターンが転写された外径120mm、内径15mmの光ディスク基盤を得た。次に、その光ディスク基盤における情報パターン転写面にアルミニウムスパッタリングを施して反射膜を成膜した。さらに、その反射膜上に光ディスク基盤と同じ大きさのポリカーボネート製ダミー盤を接着剤を用いて貼り合わ

せ、光ディスクを製造した。

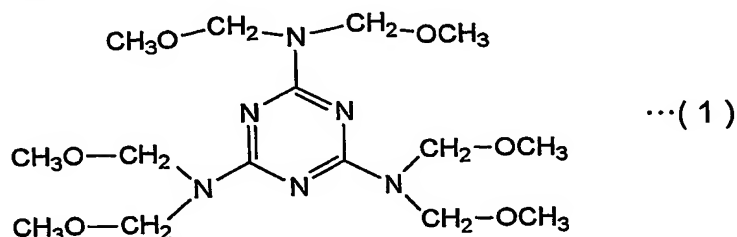
産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明のスタンプ及びその製造方法、スタンプ及びその製造方法、並びにそのスタンプによりパターンが転写されてなる光ディスクによれば、スタンプの製造において長時間を要し且つ不良が生じ易いNi電鍍工程を省くことができ、しかも、精度よく微細な凹凸のパターンを形成することが可能となる。

請求の範囲

1. 基盤と、

前記基盤上に設けられており、且つ半架橋レジスト層及び下記式（１）で表される化合物を含有して成るプリベイクレジスト層と、
を備えるスタンプ原盤。



2. 前記半架橋レジスト層と前記プリベイクレジスト層とが前記基盤側からこの順に積層されて成る、請求の範囲第１項記載のスタンプ原盤。

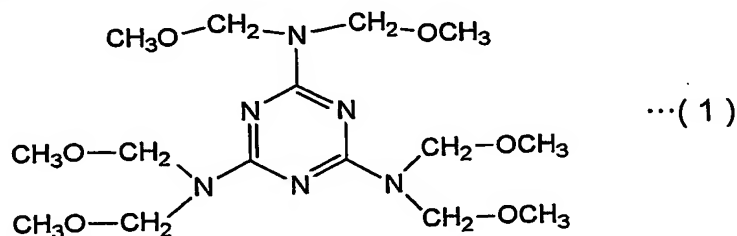
3. 前記プリベイクレジスト層が、波長 635～650nm の光に対する吸収性を有する色素を含有する、請求の範囲第１項記載のスタンプ原盤。

4. 前記プリベイクレジスト層上に設けられた保護膜を備える、請求の範囲第１項記載のスタンプ原盤。

5. 基盤の少なくとも一方面を研磨し、洗浄する工程と、

研磨又は洗浄された前記少なくとも一方面上に、半架橋レジスト層を形成する工程と、

前記半架橋レジスト層上に、下記式（１）で表される化合物を含有して成るプリベイクレジスト層を形成する工程と、
を備えるスタンプ原盤の製造方法。

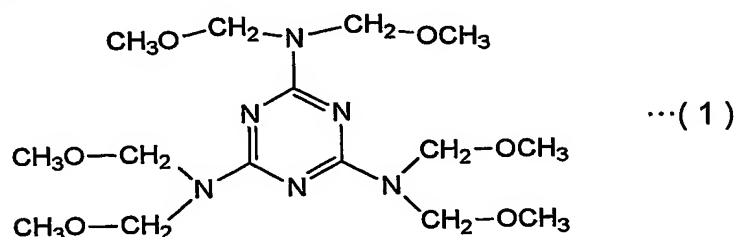


6. 前記プリベイクレジスト層を形成する工程を実施した後に該プリベイク

レジスト層上に保護膜を形成する工程を備える請求の範囲第5項記載のスタンパ原盤の製造方法。

7. 基盤と、

前記基盤上に設けられた下記式(1)で表される化合物を単量体単位として含有して成るバンプと、
を備えるスタンパ。

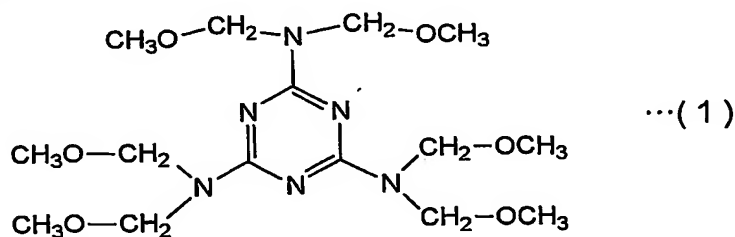


8. 基盤と、該基盤上に設けられており、且つ半架橋レジスト層及び下記式(1)で表される化合物を含有して成るプリベイクレジスト層とを備えるスタンパ原盤における該プリベイクレジスト層に一定の情報を記録する工程と、

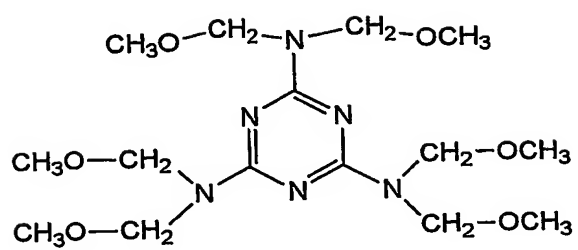
情報が記録された前記プリベイクレジスト層を現像してバンプを形成する工程と、

前記半架橋レジスト層及び前記バンプに架橋反応を生じさせて実質的に完全に硬化させる工程と、

を備えるスタンパの製造方法。

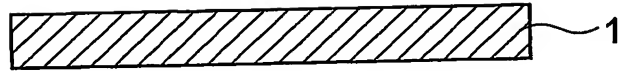


9. 基盤と、該基盤上に設けられた下記式(1)で表される化合物を単量体単位として含有して成るバンプとを備えるスタンパに記録された一定の情報が転写されて成る光ディスク。



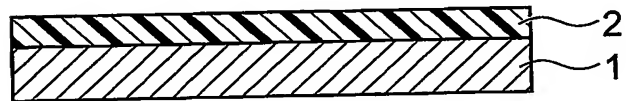
...(1)

図1A



塗布・半架橋
↓

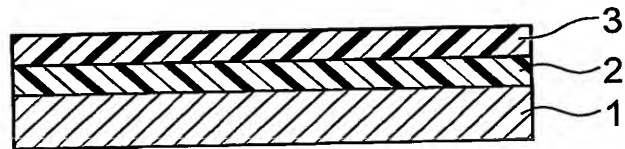
図1B



塗布・プリベイク
↓

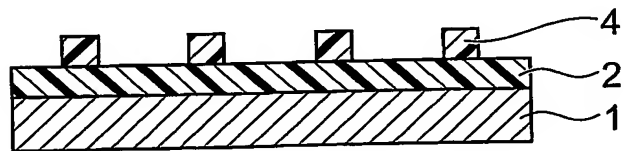
図1C

スタンプ原盤11



露光もしくは描画・現像
↓

図1D



完全架橋
↓

図1E

スタンプ21

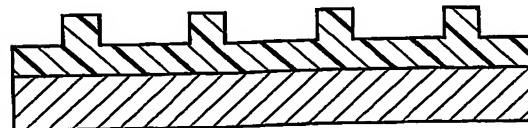
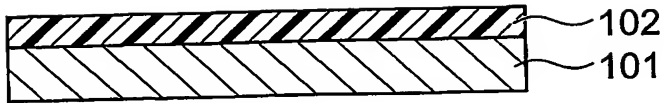
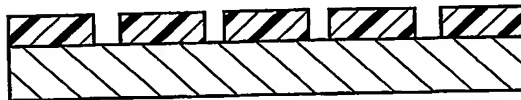


図2A



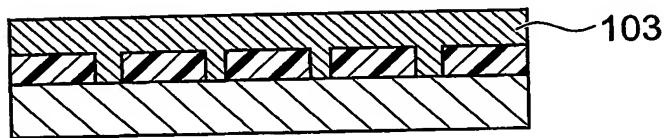
↓ 露光・現像

図2B



↓ スパッタリング・Ni電鍍

図2C



↓ 剥離・アッシング

図2D

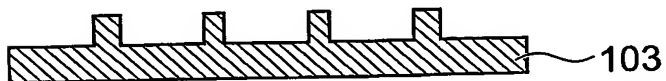
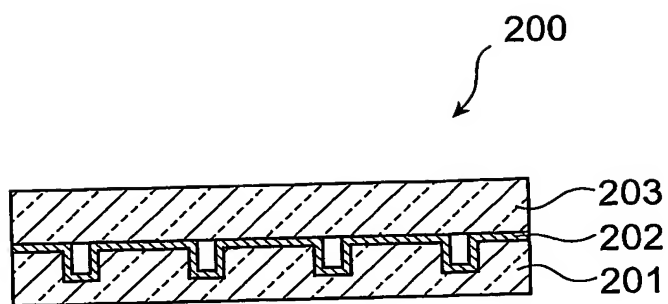


図3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04789

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G11B7/26, G03F7/26, 7/004

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G11B7/26, G03F7/26, 7/004

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 4-77746 A (Sony Corp.), 11 March, 1992 (11.03.92), Full text; all drawings (Family: none)	1-6, 8
A	JP 7-57995 A (Toshiba Corp.), 03 March, 1995 (03.03.95), Full text; all drawings (Family: none)	1-6, 8
A	JP 5-107769 A (Fujitsu Ltd.), 30 April, 1993 (30.04.93), Full text; all drawings (Family: none)	1-6, 8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
05 June, 2003 (05.06.03)Date of mailing of the international search report
17 June, 2003 (17.06.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04789

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 8-305036 A (Oki Electric Industry Co., Ltd.), 22 November, 1996 (22.11.96), Full text; all drawings (Family: none)	1-6, 8
Y	JP 57-66546 A (Sanyo Electric Co., Ltd.), 22 April, 1982 (22.04.82), Full text; all drawings (Family: none)	9
Y	JP 2001-243662 A (Sony Corp.), 07 September, 2001 (07.09.01), Full text; all drawings (Family: none)	9
X	JP 10-21589 A (Hitachi Chemical Co., Ltd.), 23 January, 1998 (23.01.98), Example 1 (Family: none)	7, 9
Y A	JP 11-167205 A (NEC Corp.), 22 June, 1999 (22.06.99), Full text; all drawings (Family: none)	7, 9 1-6, 8
Y A	JP 10-301268 A (NEC Corp.), 13 November, 1998 (13.11.98), Full text; all drawings (Family: none)	7, 9 1-6, 8
Y A	JP 8-44061 A (Nippon Zeon Co., Ltd.), 16 February, 1996 (16.02.96), Claims (Family: none)	7, 9 1-6, 8
Y A	JP 5-181277 A (Mitsubishi Kasei Corp.), 23 July, 1993 (23.07.93), Claims (Family: none)	7, 9 1-6, 8
Y A	JP 5-323609 A (Tokyo Ohka Kogyo Co., Ltd.), 07 December, 1993 (07.12.93), Par. No. [0016] (Family: none)	7, 9 1-6, 8
Y A	JP 2001-109165 A (Clariant (Japan) Kabushiki Kaisha), 20 April, 2001 (20.04.01), Par. No. [0014] (Family: none)	7, 9 1-6, 8
Y A	JP 2001-291288 A (Hitachi, Ltd.), 19 October, 2001 (19.10.01), Full text; all drawings (Family: none)	7, 9 1-6, 8

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04789

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y A	JP 2002-60641 A (Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 26 February, 2002 (26.02.02), Claims (Family: none)	7, 9 1-6, 8
Y A	JP 6-150391 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 31 May, 1994 (31.05.94), Par. No. [0038] (Family: none)	7, 9 1-6, 8

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B7/26, G03F7/26, 7/004

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B7/26, G03F7/26, 7/004

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 4-77746 A (ソニー株式会社) 1992. 03. 11 全文、全図 (ファミリーなし)	1-6, 8
A	JP 7-57995 A (株式会社東芝) 1995. 03. 03 全文、全図 (ファミリーなし)	1-6, 8
A	JP 5-107769 A (富士通株式会社) 1993. 04. 30 全文、全図 (ファミリーなし)	1-6, 8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

05. 06. 03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)
郵便番号100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日下 善之



5-D

3045

電話番号 03-3581-1101 内線 3550

C (続き) . 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	J P 8-305036 A (沖電気工業株式会社) 1996. 11. 22 全文、全図 (ファミリーなし)	1-6, 8
Y	J P 57-66546 A (三洋電機株式会社) 1982. 04. 22 全文、全図 (ファミリーなし)	9
Y	J P 2001-243662 A (ソニー株式会社) 2001. 09. 07 全文、全図 (ファミリーなし)	9
X	J P 10-21589 A (日立化成工業株式会社) 1998. 01. 23 実施例1 (ファミリーなし)	7, 9
Y A	J P 11-167205 A (日本電気株式会社) 1999. 06. 22 全文、全図 (ファミリーなし)	7, 9 1-6, 8
Y A	J P 10-301268 A (日本電気株式会社) 1998. 11. 13 全文、全図 (ファミリーなし)	7, 9 1-6, 8
Y A	J P 8-44061 A (日本ゼオン株式会社) 1996. 02. 16 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7, 9 1-6, 8
Y A	J P 5-181277 A (三菱化成株式会社) 1993. 07. 23 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7, 9 1-6, 8
Y A	J P 5-323609 A (東京応化工業株式会社) 1993. 12. 07 【0016】 (ファミリーなし)	7, 9 1-6, 8
Y A	J P 2001-109165 A (クラリアント ジャパン 株 式会社) 2001. 04. 20 【0014】 (ファミリーなし)	7, 9 1-6, 8
Y A	J P 2001-291288 A (株式会社日立製作所) 2001. 10. 19 全文、全図 (ファミリーなし)	7, 9 1-6, 8
Y A	J P 2002-60641 A (信越化学工業株式会社) 2002. 02. 26 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	7, 9 1-6, 8
Y A	J P 6-150391 A (松下電器産業株式会社) 1994. 05. 31 【0038】 (ファミリーなし)	7, 9 1-6, 8